

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-148880

(43)Date of publication of application : 27.05.1994

(51)Int.Cl.

G03F 7/027

G03F 7/028

G03H 1/02

(21)Application number : 04-299040

(71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 10.11.1992

(72)Inventor : YAMAMOTO HIROAKI  
MAEDA KOICHI  
TAKIGAWA AKIO

## (54) OPTICAL RECORDED FILM AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract

PURPOSE: To produce an optical recorded film having excellent environmental resistance and durability.

CONSTITUTION: A film for optical recording is formed from a starting soln. for optical recording contg. a photopolymerizable monomer or oligomer, a photopolymn. initiator, a hydrolyzable and polyconden-sable organometallic compd., a solvent for the organometillic compd., water and a catalyst for accelerating the hydrolysis of the organometallic compd. The formed film is exposed with a pencil of light having intensity distribution and the org. component is removed to produce the objective optical recorded film having apparent density distribution of the resulting metal oxide and/or surface ruggedness.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.06.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3039165

[Date of registration]

03.03.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

03.03.2003

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (1) the network of the shape of film of the mineral matter which has many minute openings inside, and (2) -- the optical recording film to which it becomes from the gas which exists in said opening, and the voidage in said film is changed by the location in the film.

[Claim 2] (1) the network of the shape of film of the mineral matter which has many minute openings inside, and (2) -- by consisting of a gas which exists in said opening, and heating the filmy body to which the voidage of said film is changed by the location on the front face of the film to high temperature Film with which the irregularity by which the large filmy body part contracted in the film thickness direction relatively more greatly than a small filmy body part, and said voidage was relatively controlled by the filmy body front face is formed.

[Claim 3] A. (1) A photopolymerization nature monomer or oligomer, (2) photopolymerization initiator, (3) -- the organometallic compound (4) in which hydrolysis and a polycondensation are possible -- the solvent for said organometallic compound -- (5) -- water and (6) -- the catalyst for promoting hydrolysis of said organometallic compound -- Apply a \*\*\*\*\* start solution on a base material, and said organometallic compound is hydrolyzed. After forming the film which was made to carry out a polycondensation and was gelled, make a volatile component evaporate by desiccation and the film for optical recording is produced. B. The manufacture approach of the optical recording film which consists of removing the organic component which irradiates an activity radiation and is contained in said film for optical recording subsequently to the inside of the film for the C. above-mentioned optical recording of covering only the oxide of said metal and having density distribution and/or surface irregularity.

[Claim 4] The manufacture approach of the film according to claim 3 that the exposure of said activity radiation is making the interference fringe obtained by the radiant ray which has a coherency expose.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the hologram which has the film, especially high endurance of the optical recording film and others, and the method of manufacturing it suitably.

[0002]

[Description of the Prior Art] The interference fringe which the light wave which has a coherency forms is recorded, and, as for the holography technique to reproduce, research, development, and utilization are made for the application as various optical elements, such as not only a display hologram but a grating, optical spectral separation, a substage condenser, a laser-beam scanning component, etc., in recent years.

[0003] the photopolymer [ versatility / a silver salt emulsion, dichromated gelatin, a photoresist, thermoplastic, and ] as a hologram record ingredient -- \*\* -- it \*\*\*\*\*. Silver salt is a commercial hologram record ingredient with very high exposure sensibility, and the ingredient which the gelatin film was used [ ingredient ] as the base material and distributed the silver halide is used. Diffraction efficiency of dichromated gelatin is very high, and a noise is the low outstanding volume phase mold hologram record ingredient. This component is the ingredient which added and sensitization-ized dichromic acid ion into gelatin. A photoresist serves as original recording at the time of reproducing the hologram of an embossing die in large quantities, and plastics is used for the ingredient to reproduce. Thermoplastic is the record ingredient which can perform repeat record playback, and is recorded on thermoplastics as surface irregularity. The matter which is mainly concerned with an organic compound also in which hologram record ingredient is used.

[0004] Moreover, as a technique of making surface irregularity forming on stable metallic-oxide glass, and generally processing a diffraction grating etc. chemically, there are electron beam lithography, ion etching, and the ultraprecise engine-lathe processing methods, such as a diamond turning machine.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, although the approach of carrying out surface treatment to metallic-oxide glass has the advantage which uses the ingredient excellent in endurance, it is unsuitable for mass production method and a large area. If the technique exposed to activity radiations, such as holography exposure and photolithography, at the point is used, large-area-izing and mass production method are also possible. However, the matter which is mainly concerned with an organic compound also in which hologram record ingredient is used, therefore, generally endurance is not good. For example, if it becomes the temperature of 250 degrees or more, the recorded hologram ingredient itself oxidizes and it is decomposed, and the recorded interference fringe will be destroyed and optical-character ability will also fall. Heat-resistant temperature is at most 300 or less degrees. Moreover, it has the fault of yellowing under the effect of ultraviolet rays, moisture, etc. also in respect of weatherability. Moreover, compared with metallic-oxide glass, since the temperature change of a refractive index and the temperature change of a volume coefficient of expansion are large a single figure, they also tend to produce the wave aberration by the temperature change.

[0006] Therefore, in the field of holography, it is not concerned with a transparency mold and a reflective mold, but in order to desire thermal resistance with hologram record of the viewpoint of the application application expansion to wet process needlessness etc. and hologram record film expensive with last thing, and a resistance to environment and for a high optical property to realize it, development of radically different new hologram writing materials from the former is performed recently.

[0007] In them, the hologram record ingredient in Japanese Patent Application No. 4-172534 has comparatively high thermal resistance, and although it has the engine performance to which it can be equal at least 300 degrees, yellowing by ultraviolet rays in respect of weatherability is not avoided.

[0008]

[Means for Solving the Problem] This invention conquers the technical problem of the above-mentioned conventional technique, shows an optical property, high sensitivity, etc. which were [ permeability / high diffraction efficiency, high resolution, / high ] excellent, and offers the film of the optical recording film and others which have the resistance to environment excellent in coincidence, and endurance, and the method of manufacturing the optical recording film in an easy process.

[0009] the network of the shape of film of the mineral matter with which this invention has many minute openings inside (1) and (2) -- it is the optical recording film to which it becomes from the gas which exists in said opening, and the voidage in said film is changed by the location in the film. [ namely, ]

[0010] This invention Moreover, an A.(1) photopolymerization nature monomer or oligomer, (2) photopolymerization initiator, (3) -- the organometallic compound (4) in which hydrolysis and a polycondensation are possible -- the solvent for said organometallic compound -- (5) -- water and (6) -- the catalyst for promoting hydrolysis of said organometallic compound -- Apply a \*\*\*\*\* start solution on a base material, and said organometallic compound is hydrolyzed. After forming the film which was made to carry out a polycondensation and was gelled, make a volatile component evaporate by desiccation and solid-state-like the film for optical recording is produced. B. It is the manufacture approach of the optical recording film which irradiates an activity radiation and becomes said film for optical recording from removing the organic component subsequently to the inside of the film for the C. above-mentioned optical recording contained of covering only the oxide of said metal and having density distribution and/or surface irregularity.

[0011] As a photopolymerization nature monomer in the start solution used for manufacture of the film of the optical recording film and others in this invention, the monomer containing at least one radical in which polymerizations, such as an acryloyl radical, a methacryloyl radical, a vinyl group, and an allyl group, are possible can use it for intramolecular suitably. As the example, TETORO hydronalium furfuryl acrylate, ethyl carbitol acrylate, Dicyclopentenyl oxy-ethyl acrylate, phenyl carbitol acrylate, Nonylphenoxyethyl acrylate, 2-hydroxy-3-phenoxypropylacrylate, omega-hydroxy hexanoyloxy ethyl acrylate, acryloyloxyethyl succinate, Acryloyl OKIE chill succinate, acryloyloxyethyl phthalate, Phenyl acrylate, naphthyl acrylate, TORIBUROMO phenyl acrylate, Phenoxy ethyl acrylate, TORIBUROMO phenoxy ethyl acrylate, A benzyl acrylate, p-BUROMO benzyl acrylate, 2, and 2-bis(4-meta-chestnut ROKISHI ethoxy -3, 5-dibromo phenyl) propane, Isobornyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, laurylacrylate, The methacrylate corresponding to these monofunctional nature acrylate to monofunctional nature acrylate lists, such as 2, 2, 3, and 3-tetrafluoropropylacrylate; 1,6-hexanediol diacrylate, Butanediol diacrylate, EO conversion tetrabromobisphenol A diacrylate, A pentaerythritol thoria chestnut rate, trimethylolpropane triacrylate, The methacrylate corresponding to these polyfunctional acrylate to polyfunctional acrylate lists, such as bisphenol A diacrylate; Styrene, p-chloro styrene, a divinylbenzene, vinyl acetate, acrylonitrile, Vinyl compound; and diethylene-glycol bisallyl carbonate, such as N-vinyl pyrrolidone, vinyl naphthalene, and N-vinylcarbazole, Allyl compounds, such as triallyl isocyanurate, JIARIRI DIN pentaerythritol, diallyl phthalate, and diallyl isophthalate, etc. are mentioned (mixture is included).

[0012] Although the methacrylate corresponding to polyfunctional oligo acrylate and these acrylate, such as urethane acrylate oligomer, epoxy acrylate oligomer, ester acrylate oligomer, polyol polyacrylate, denaturation polyol polyacrylate, and polyacrylate of an isocyanuric acid frame, is mentioned besides the oligomer of the above-mentioned photopolymerization nature monomer as an

example of the photopolymerization nature oligomer in the start solution used by this invention (mixture is included), it is not limited to this.

[0013] What is generated by the addition reaction of the poly isocyanate, 2-hydroxyalkyl (meta) acrylate, and polyol as polyurethane acrylate oligomer is illustrated. Here, as poly isocyanate, toluene diisocyanate, isophorone diisocyanate, trimethyl hexamethylene di-isocyanate, hexamethylene di-isocyanate, etc. are mentioned. Moreover, as polyol, polyether polyols, such as a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, and a polytetramethylene glycol, polyester polyol, polycarbonate polyol, polysiloxane polyol, etc. are mentioned.

[0014] As an organometallic compound in which the hydrolysis in the start solution used for manufacture of the film of the optical recording film and others and the polycondensation which are used by this invention are possible, the thing containing at least one sort in an organic silicon compound, an organic titanium compound, an organic zirconium compound, and an organoaluminium compound is desirable, and the metal alkoxide which has especially an alkoxyl group is desirable. Specifically, methoxides, such as silicon, titanium, a zirconium, and aluminum, ethoxide, propoxide, butoxide, etc. are used by the simple substance or the mixture. Organoaluminium compounds, such as organic zirconium compound; aluminum ethoxide, such as organic titanium compound; zirconium methoxides, such as organic silicon compound; titanium isopropoxide, such as a tetra-ethoxy silane, a tetramethoxy silane, and tetra-butoxysilane, and titanium butoxide, and zirconium butoxide, and aluminum butoxide, etc. are mentioned as the example. Moreover, you may embellish with the compound which has the functional group in which other organic monomers and a polymerization are possible like the compound which has the organic section in side chains, such as dimethylsiloxane, an amino silane, and poly dimethylsiloxane of a silanol end, or vinylsilane, an acrylic silane, and an epoxy silane organically.

[0015] In addition, metal inorganic compounds, such as carboxylate, such as metal acetylacetonate, acetate, and an oxalate, and a nitrate, a chloride, and an oxysalt ghost, may be used besides the above-mentioned metal alkoxide.

[0016] The inorganic network structure is formed from a sol and the above-mentioned organometallic compound serves as gel as it hydrolyzes in a solution and a polycondensation progresses. If heating-at-high-temperature processing of this gel is carried out, a metallic-oxide solid-state can be created.

[0017] Moreover, the catalyst for promoting a solvent, water, and said hydrolysis for said organometallic compound used by this invention, hydrolysis and in order to carry out a polycondensation is required. As a solvent which should dissolve this organic metal compound, alcohols, such as a methanol, ethanol, propanol, and a butanol, are the most desirable. Moreover, as the above-mentioned catalyst, bases, such as acids, such as a hydrochloric acid, an acetic acid, a sulfuric acid, and a nitric acid, and ammonia, are used.

[0018] Although there being a difference of the refractive index of each polymer in Japanese Patent Application No. 4-172534 and the desirable one where the difference is larger show high diffraction efficiency about the combination of the above-mentioned photopolymerization nature monomer or oligomer, and the above-mentioned organometallic compound, in this invention, both refractive index can choose combination independently. It is because the organic polymer which a photopolymerization nature monomer or oligomer carried out the polymerization, and was able to do it is removed by the next stroke, it leaves only the inorganic network structure into the optical recording film and a gas like air is made to exist in an opening so that it may state later.

[0019] In order to carry out the polymerization of an above-mentioned photopolymerization nature monomer or oligomer with an activity radiation, it is necessary to add a photopolymerization initiator to this. The compound shown below as a photopolymerization initiator of this invention is mentioned. For example, 2, 3-bornane dione (camphor quinone), 2, 2, 5 and 5, - tetramethyl tetrahydro - Annular cis--alpha-dicarbonyl compounds, such as 3 and 4-furan acid (imidazoletriene), Benzophenones, such as 3, 3', 4, and a 4'-tetrapod-(tert-butyl peroxide carbonyl) benzophenone, Diacetyl, benzyl, a MIHIRAZU ketone, a diethoxy acetophenone, Ketones, such as 2-hydroxy 2-methylpropiohenone and 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone Peroxides, such as benzoyl peroxide and di-t-butyl peroxide, Aromatic carboxylic acid, such as azo compounds, such as allyl compound diazonium salt, and N-phenylglycine,

Xanthenes, such as 2-chloro thioxan ton, 2, and 4-diethyl thioxan ton Diaryl iodonium salt, triaryl sulfonium salt, triphenyl alkyl way acid chloride, An iron allene complex, bis-imidazole derivatives, the Pori halogenated compound, phenyl iso oxazolone, benzoin ethyl ether, benzyl dimethyl ketal, etc. are mentioned (mixture is included). Furthermore, amines, thiols, p-toluenesulfonic acid, etc. are mentioned as an assistant.

[0020] This start solution for optical recording film expresses with a principal component. The sum total of a photopolymerization nature monomer or oligomer 10 - 80 % of the weight, a photopolymerization initiator 0.05 - 30 % of the weight, said organometallic compound The solvent for 5 - 90 % of the weight, and said organometallic compound 5 - 90 % of the weight, water 0.01 - 30 % of the weight, and catalyst It is desirable to contain 0.05 - 30 % of the weight. If the sum total of the above-mentioned photopolymerization nature monomer or oligomer exceeds less than 10 % of the weight or 80 % of the weight, high diffraction efficiency will become is hard to be acquired. If the above-mentioned organometallic compound exceeds less than 5 % of the weight or 90 % of the weight similarly, high diffraction efficiency will not be acquired. A photosensitizer can be contained and it can make 0.01 - 10 % of the weight contain [ constituent / this ] a plasticizer 0.01 to 10% of the weight if needed, respectively.

[0021] When the photopolymerization nature monomer or oligomer to be used is the liquid which has low viscosity, a solvent is not required, but this is a solid-state, or in having high viscosity, it uses the solvent for dissolving it. As this solvent, toluene, dioxane, chloroform, dichloromethane, a methylene chloride, a tetrahydrofuran, etc. can be used. However, since isopropyl alcohol is also the solvent of 2-hydroxy-3-phenoxy hexyl acrylate (solid photopolymerization nature monomer) while being the solvent of a tetra-ethoxy silane (organometallic compound in which hydrolysis and a polycondensation are possible) when dissolving in the solvent for the organometallic compound which a photopolymerization nature monomer or oligomer described previously for example, as for the isopropyl alcohol which is a solvent for said organometallic compound, the solvent for a photopolymerization nature monomer or oligomer can be made to serve a double purpose.

[0022] Moreover, organic qualification of the inorganic network structure is carried out by dimethylsiloxane, the amino silane and the poly dimethylsiloxane of a silanol end, gamma-methacryloxypropyl triethoxysilane, and gamma-guru SHIJIROKISHI propyl triethoxysilane as hydrolysis and the organometallic compound in which a polycondensation reaction is possible, for example, a silicon system compound, and it does not matter as organic inorganic complex. That is, an organic radical can be introduced for dimethylsiloxane and poly dimethylsiloxane into the siloxane inorganic network structure combining the above-mentioned hydrolysis and the organometallic compound in which a polycondensation is possible, for example, a tetra-ethoxy silane, among the above-mentioned compounds, flexibility can also be made to give, and, thereby, the handling of the film before heating becomes easy.

[0023] A plasticizer can be added in this start solution for optical recording film. A plasticizer is for giving plasticity to the photopolymerization mold monomer in the constituent for optical recording (or oligomer), and can mention triethylene glycol dicaprylate, triethylene glycol diacetate, triethylene glycol dipropionate, a glyceryl TORIBUCHI rate, tetraethylene glycol JIHEPUTANOETO, a diethyl horse mackerel peat, diethyl sebacate, tributyl phosphate, etc. as an example of a plasticizer.

[0024] Furthermore, a sensitizer like coloring matter can be added in this start solution for optical recording film. This is for making a polymerization reaction cause efficiently with an activity radiation. Although the compound shown below as coloring matter used is mentioned, it is not limited to this. For example, when using a visible ray, it is the compound which has extinction in light (mixture is included) regions, such as a methylene blue, an acridine orange, thioflavine, a keto coumarin, Erythrosine C, eosine Y, merocyanine, a phthalocyanine, and a porphyrin.

[0025] Moreover, it is very useful in order that adding the additive of a leveling agent and others in addition to the above-mentioned component may also make a uniform paint film to the start solution of this invention.

[0026] Next, how to record light using the start solution of this invention is explained. In order to

prepare material for optical recording, photopolymerization nature oligomer, a monomer, a photopolymerization initiator, and coloring matter are dissolved into the organometallic compound solution containing the acid or base used as water, a solvent, and a catalyst, but if required, the solvent (such mixture is included) of a methanol, ethanol, isopropanol, toluene, dioxane, chloroform, dichloromethane, a methylene chloride, a tetrahydrofuran, and others will be used, for example. The amount of these solvents used is usually the 10 - 1000 weight section to the principal component 100 weight section (except for a solvent) of the constituent for optical recording.

[0027] Then, after preparing the start solution for optical recording by the above presentation ratios, coating is performed for this liquefied object using the various methods of application on the base material front face where a glass plate, a silicon substrate, etc. are smooth. Various approaches, such as an approach using a spin coat, the DIP coat, the bar coat, the flow coat (curtain coat), etc. and a doctor blade and an applicator as the coating approach, are applicable.

[0028] then, this spreading film -- a room temperature or warming -- a condition -- under a reduced pressure condition further, if required The solvent used when dissolving the solvent, the photopolymerization nature oligomer, or the monomer which held under fixed time amount and constant temperature, and was contained in the start solution, Evaporate, make volatile components, such as water and a catalyst, remove out of a paint film, and an organometallic compound hydrolyzes. Solid-state-like the film for optical recording with which photopolymerization nature oligomer, the monomer, the photopolymerization initiator, the photosensitizer, etc. were incorporated by homogeneity in the inorganic network structure formed of the polycondensation reaction is obtained in the condition of having been covered on the smooth base material front face. In fact, even if it remains to about several % of the weight, without being removed completely, these volatile components are satisfactory if a solid-state-like filmy body is obtained substantially. The thickness after desiccation of the film for optical recording is usually 0.01-100 micrometers. Then, a transparent resin film or a transparent glass plate is covered on the front face of the obtained film for optical recording using a suitable approach to the activity radiation irradiated or exposed at degree process. This is for preventing adhesion of dust, a foreign matter, etc., in order that this constituent may prevent the polymerization inhibitory action by oxygen, since a polymerization advances by the radical polymerization.

[0029] Next, the stroke which exposes to an activity radiation the optical recording film with which the above was covered is performed. An activity radiation points out the radiation which can make photopolymerization nature oligomer and a monomer produce a polymerization reaction by exposure for radiant rays, such as ultraviolet rays, the light, and infrared radiation, an electron beam, an ion beam, etc. There is an approach which the interference fringe obtained as this stroke by the radiant ray which has a coherency is made to expose. The well-known approach of generally using the laser light source as the coherent light source is used. As the approach of interference exposure, it can carry out using known holographic exposure optical system. Usually, this approach is called the two-beam-interference exposing method. The laser beam oscillated from a laser oscillation machine is divided into two parallel light or the diffused light using a beam splitter, a beam expander, a collimator lens, etc. And incidence is carried out to material for optical recording by making the flux of light of one of these into a reference beam. The flux of light of another side is irradiated by the body when recording for example, a body image, and it carries out incidence to material for optical recording by making the reflected light from the body into body light. At this time, a reference beam and body light form an interference fringe, that interference fringe is recorded on the film for optical recording, and the optical recording film (hologram) is obtained.

[0030] Moreover, the approach of using the patterning mask other than the above-mentioned interference exposing method may be used as an approach of exposing to an activity radiation. The approach of laying the mask which created the pattern predetermined by the matter which does not pass a radiant ray on said film for optical recording, for example, exposing the radiant ray of a high-pressure mercury lamp through a patterning mask is mentioned. The approach of making the activity radiation beam of fixed aperture scanning furthermore may be used.

[0031] Although the time amount exposed to an activity radiation changes with the reinforcement of the



activity radiation, record area, and others, it is usually 0.1 seconds - 30 minutes, and it is exposed so that total light exposure may become 0.1 - 1000 mJ/cm<sup>2</sup>.

[0032] It is the stroke which exposes the optical recording film to an activity radiation, next the polymerization of the photopolymerization nature oligomer of the non-polymerization which remains in this material for optical recording, and a monomer is completed, and it is desirable to pass through the process which deactivates photosensitizers, such as an unreacted photopolymerization initiator and coloring matter.

[0033] This process can perform uniform activity radiation irradiation which may produce a polymerization reaction to the whole surface of the optical recording film after exposing to an activity radiation. The polymerization of the non-polymerization oligomer in the optical recording film and a monomer is completed by this homogeneity exposure, and the presentation distribution currently formed is fixed. This process is performed so that a total exposure may usually become about ten to 10000 mJ/cm<sup>2</sup>. However, even if it does not perform this process, equivalent effectiveness is acquired according to the process which removes the organic component described below.

[0034] It performs removing an organic component from the optical recording film obtained according to the above-mentioned process as a following stroke. With said organic component, survival, such as a photopolymerization initiator, coloring matter, and a solvent, is also contained in the monomer of not only an organic polymer but the non-polymerization in which the photopolymerization nature monomer or oligomer mentioned above carried out the polymerization, oligomer, and a pan. As the approach, the approach of heating, for example to the temperature of at least 200 degrees or more is mentioned. The organic component in the optical recording film oxidizes, and is decomposed by heat-treatment, and it is removed from the optical recording film, and the removed marks remain as an opening and a gas like air exists there. It depends for whenever [ this stoving temperature ] also on organic compounds removed, such as a used photopolymerization nature monomer, oligomer, or a solvent. Moreover, also in order to raise the compactness of the optical recording film and to raise a mechanical strength, heating to an elevated temperature is desirable. 1 minutes or more of range are [ whenever / stoving temperature / 200 degrees C to about 1200 degrees C, and heating time ] therefore, desirable at least.

[0035] The approach of carrying out oxidative degradation of the organic component by the ozone which irradiated about 184nm ultraviolet rays and was generated as other methods of removing an organic component from the optical recording film, or the approach eluted in an organic component using a solvent is mentioned. Moreover, these strokes may be used together.

[0036] At this process, the water which remains in the film by which optical recording was carried out, a catalyst, and an organic component are removed, it becomes an opening, and a mineral constituent (metallic oxide) remains. It means that the inorganic network structure and the presentation distribution of an organic macromolecule which were modulated by optical recording were recorded as a modulation of the inorganic network structure in that case. Since the film obtained at this process does not contain an organic component, thermal resistance, weatherability, and a resistance to environment are very excellent.

[0037] The voidage of the above-mentioned film (covering only mineral matter (metallic oxide), if it expresses conversely consistency), for example, the voidage per membranous unit microbody product (per [ of 10 / the 21st power cube m of minus ]), changes with the locations on the front face of the film by the modulation of the above-mentioned optical recording. Moreover, \*\* In heating more than to the high temperature, for example, about 300 degrees C, which may be deformed, the mineral matter, for example, the silica, which constitutes the inorganic network structure from an above-mentioned process The irregularity from which the small filmy body part contracted relatively more greatly than a large filmy body part, and the consistency of mineral matter was relatively controlled by surface tension of mineral matter by the filmy body front face is formed.

[0038] Next, the principle of this invention is described.

[0039] The photopolymerization nature monomer or oligomer which contained additives, such as a photosensitizer and a plasticizer, in the constant-rate \*\*\*\* organometallic compound solution a photopolymerization initiator and if needed is added, the acid or base which is a solvent, water, and a



catalyst is stirred, and it mixes. Coating of the solution mixed by homogeneity is carried out by various approaches on a substrate, and a filmy body is obtained. Although it is the filmy body which consists of a viscous liquid in this phase, hydrolysis of an organometallic compound and a polycondensation advance, the inorganic network structure is formed, and it changes from a sol to the gel state as time amount passes after coating. Furthermore, by advancing a forced drying or an air drying, volatile components contained in the inorganic network structure, such as a solvent and water, evaporate, and solid-state-like the filmy body for optical recording is obtained as a result.

[0040] Although a photopolymerization nature monomer or oligomer is held in the inorganic network structure formed in the whole film in the optical recording film before exposing to an activity radiation at homogeneity, a polymerization is alternatively started according to the optical intensity distribution inside the optical recording film in an exposure stroke by the activity radiation depended [ exposure / the exposure to the interference fringe formed of two-beam-interference exposure of laser etc., or / mask pattern ]. That is, since a polymerization starts in a part with strong optical reinforcement and a monomer is consumed along with it, a monomer is supplied to a part with strong optical reinforcement from a part with the optical weak reinforcement which adjoined, and a polymerization is promoted further. In this case, a part of inorganic network structure to which optical reinforcement existed in the strong part from the first It extrudes with the polymer to which the volume became large by the monomer to which optical reinforcement was supplied from the weak part. The organic polymer rich field as for which optical reinforcement will move to a weak adjacent part, and the photopolymerization nature monomer (or oligomer) whose optical reinforcement is finally a strong part carried out the polymerization, It is relatively classified into an inorganic network structure rich field, and it is thought [ whose it is a part with optical weak reinforcement conversely ] that a big presentation difference arises between both the field. The optical recording film which used the difference of the refractive index  $N_p$  of an organic polymer and the refractive index  $N_m$  (refractive index which the mineral matter which hydrolyzed and carried out the polycondensation and was able to do said organometallic compound has) of the inorganic network structure in which the photopolymerization nature monomer (or oligomer) carried out the polymerization at this time is Japanese Patent Application No. 4-172534 for which these people applied.

[0041] The organic polymer contained inside or the oligomer whose reaction is not completed, and an organic component like a monomer are made to remove from the record film in which presentation distribution of an organic polymer component and the inorganic network structure was made to form by exposure in the above-mentioned activity radiation in the optical recording film of this invention. Therefore, since the difference of the refractive index  $N_p$  of a polymer and the refractive index  $N_m$  of the inorganic network structure which were shown by Japanese Patent Application No. 4-172534 is not used but the difference of the refractive index  $N_m$  of the inorganic network structure and the refractive index of the gas of the air which exists in the space which said organic component left, and others is used, in case the combination of a photopolymerization nature monomer or oligomer, and an organometallic compound is selected, there is no limit of a refractive index, therefore more combination of it becomes possible.

[0042] According to the process which removes the organic component of this invention, the optical recording film becomes porosity-like and the whole is contracted in about 1/2 to 1/20 thickness in the thickness direction. In addition, although it is going to contract this film also in the direction of a flat surface, since it is restrained by the base material, contraction of the direction of a flat surface is hardly produced in fact. Change of two types may take place at this time. As for the 1st type, the voidage of the field becomes high by removing an organic component in an organic polymer rich field. it -- receiving -- an inorganic network structure rich field -- an organic polymer -- voidage is lower than the rich field. And the part with low voidage has the refractive index of appearance higher than a part with high voidage. That is, it means that optical intensity distribution turn into distribution of voidage in this case, and it was recorded. In other words, only the mineral matter of a film part upon which the light of strong reinforcement shone is covered, a consistency becomes low, only the mineral matter of a film part upon which the light of conversely weak reinforcement shone is covered, and a consistency becomes high.

The refractive-index difference of the appearance of a part with voidage lower to use [ rather than ] an organic titanium compound, using an organic silicon compound as an organometallic compound in which hydrolysis and a polycondensation are possible, and a part with high voidage becomes large. That is because the direction of the titanium oxide which constitutes the inorganic network structure has a refractive index [ in itself ] (2.35) higher than oxidation silicon (refractive index = 1.46). the 2nd type -- change of the 1st type -- then, the case where eburation of the porous membrane is carried out more -- an organic polymer with high voidage -- since contraction becomes large more relatively than an inorganic network structure rich field, the rich field is the case where surface irregularity is formed in record film. At this time, the field where optical reinforcement is high forms a crevice, and the field where optical reinforcement is low forms heights. The height of this irregularity usually produces concavo-convex height of 0.001 micrometers - 10 micrometers, although it may change with whenever [ presentation / of record film /, membranous thickness, optical intensity-distribution / to irradiate /, and stoving temperature ] etc. and irregularity may hardly arise.

[0043] Surface irregularity and hole distribution is based on conditions, such as concentration of the compound used for a mineral constituent, an organic component, and a mineral constituent, and heat-treatment temperature. When heat-treatment temperature is extremely high, voidage becomes zero and only surface irregularity is formed for both the organic polymer rich field where voidage is high, and an inorganic network structure rich field. Moreover, it is possible to also make both surface irregularity and hole distribution form. When making both surface irregularity and hole distribution form, as optical recording film, they work additively.

[0044] Although the above was explained that hole (opening) distribution did not arise in the membranous thickness direction, hole distribution is produced also in the thickness direction and the direction of a flat surface of membranous in fact in many cases. It is remarkable when making the interference fringe obtained by the radiant ray which has especially a coherency exposed.

[0045]

[Effect of the Invention] The optical recording film in which the optical property which the outstanding lightfastness and thermal resistance which consist of stable mineral constituents chemically, a resistance to environment, etc. \*\*\*\*\* (ed), and was [ permeability / high diffraction efficiency, high resolution, / high ] excellent with this invention is shown can be obtained. Moreover, it becomes possible to obtain the thin film which performed detailed concavo-convex processing by this invention.

[0046]

[Example] Hereafter, although the example of this invention is given and explained, this invention is not limited to these examples.

<Explanation of the compound shown below> TEOS : Tetra-ethoxy silane PDMS : End silanol group poly dimethylsiloxane THF : Tetrahydrofuran i-PA : Isopropyl alcohol HCl : The 1-N hydrochloric acid Ti 4 : Tetraisopropoxy titanium HPPA (OPr) : 2-hydroxy-3-phenoxypropylacrylate EBPA : Ethoxy rate bisphenol A diacrylate BTTB : 3, 3', 4, 4'-tetrapod-(tert-butyl peroxide carbonyl) benzophenone (the Nippon Oil & Fats make, 50% of purity)

KCD : 3 and 3'-carbonyl screw (7-diethylamino coumarin) (made in a Japanese sensitizing dye lab) an example 1 -- the start solution for optical recording film was first prepared on condition that the following.

<A solution 1> ----- TEOS (hydrolysis and a polycondensation possible) It comes out and is a certain organometallic compound. 27gPDMS (same as the above) 3gTHF (s) (solvent) 5 cci-PA (solvent) Nine cc ----- <A solution 2> ----- i-PA (solvent) 12ccH(s)2O (for hydrolysis of TEOS and PDMS) 2ccHCl (concentration of 1N) (catalyst for promoting hydrolysis) Five cc -----

----- After preparing and stirring a solution 1 and a solution 2 separately, stirring the solution 2 which is the catalyst of hydrolysis and a polycondensation reaction in a solution 1, it was dropped and, in addition, the uniform solution was obtained. Then, this solution was flowed back for 40 minutes at 80 degrees C, and the solution of an organometallic compound was obtained.

[0047] Next, under the lamp for red dark rooms, the photopolymerization initiator BTTB and coloring

matter KCD were dissolved in the methylene chloride and the methanol mixed solution, the solution 3 which carried out mixed stirring at the photopolymerization monomers HPPA and EBPA was introduced into 5.0g (mixture of solutions 1 and 2) of solutions of the above-mentioned organometallic compound by the following weight ratios, stirring mixing was carried out, and the uniform start solution for optical recording was obtained.

[0048]

<A solution 3> ----- HPPA (photopolymerization monomer) 4.75gEBPA(s) (photopolymerization monomer) 0.25gBTTB(s) (photopolymerization initiator) 0.50gKCD(s) (coloring matter) 0.01g methylene chloride / methanol (= 95/5 % of the weight) (solvent) 1.00g ----- The sensitization layer which uses an applicator on a 300x150x2mm glass substrate under the lamp for red dark rooms, coats, puts for about 24 hours, gels, is dried 30 degrees C, and does not have the crack whose thickness is about 9.5 micrometers in this solution was obtained. Then, the covering film of polyethylene terephthalate with a thickness of 100 micrometers was made to adhere on the above-mentioned sensitization layer, it was cut, and the sensitization material (film for optical recording) which consists of a layered product of a glass substrate-sensitization layer-polyethylene terephthalate film with a magnitude of 60x60mm was obtained.

[0049] next, light with a wavelength of 514.5nm oscillated from Ar ion laser 1 in optical system as shown in drawing 1 -- a shutter 2 -- letting it pass -- the beam expander 3 and a collimator lens 4 -- parallel light -- carrying out -- a beam splitter 5 -- the parallel light of the 2 flux of lights -- dividing -- a mirror 6 and 6' -- using -- the above-mentioned sensitization material (layered product of a glass substrate-optical recording layer-polyethylene terephthalate film) -- to three sheets, incidence was carried out at the include angle theta, and interference exposure was performed. In addition, the value of an include angle theta was made into 5 degrees, 14 degrees, and 42 degrees, respectively, and was produced with the light exposure of 30 - 50 mJ/cm<sup>2</sup>.

[0050] Complete exposure was performed for sensitization material for about 15 minutes from the distance of 3cm after interference exposure using the fluorescent lamp of 30W, the polymerization of a non-polymerization monomer was completed, and it fixed.

[0051] The diffraction grating was produced using the interference fringe which has about 170 and 480 or 1400 spatial frequency/mm in sensitization material as mentioned above.

[0052] Next, after removing a polyethylene terephthalate film from this diffraction grating, it heated to 500 degrees C with the programming rate of 50 degrees C/hour in the electric furnace. After maintaining at temperature as it is for 4 hours, gradual cooling of the inside of an electric furnace was carried out to the room temperature over about 10 hours, and the diffraction grating was taken out. Thus, the layered product of SiO<sub>2</sub> film which is 1.2 micrometers of thickness on which spatial frequency 170 and the diffraction grating which has mm in 480 or 1400 [ / ] were recorded, and a glass substrate was obtained. When the cross section of this SiO<sub>2</sub> film was observed with the 50,000 times [ 1000 times to ] as many electron microscope as this, according to the strength of an interference fringe, it was checked surface irregularity and that the density distribution of a silica particle is formed slightly. That is, the height of surface mountain range-like heights responded to about 1 micrometer, width of face responded to the above-mentioned spatial frequency, and the pitches (distance of the center to center of heights) of about 1 micrometer and irregularity were about 6 micrometers, about 2 micrometers, and about 0.7 micrometers, respectively. And it was confirmed that a silica particle (diameter of about 0.01-0.1 micrometers) exists inside the film, a front face exists closely inside the part of a convex, an another side front face is coarse (an opening is ), and the part of concave exists. The function as a diffraction grating is based mainly on the irregularity on the front face of the film.

[0053] On the sensitization material used in the example 2 example 1, the USAF test target (MERESU griot company make, 1-228 spatial frequency/mm) was laid as a masking plate, and it was exposed for 5 seconds to the 2kW ultraviolet ray lamp, having used distance from the light source as 30cm. After removing a polyethylene terephthalate film, it heated to 500 degrees C with the programming rate of 50 degrees C/hour in the electric furnace. After maintaining at temperature as it is for 4 hours, gradual

cooling of the inside of an electric furnace was carried out to the room temperature over about 10 hours, and sensitization material was taken out. When the front face of this SiO<sub>2</sub> film was observed with the electron microscope, it was checked that surface irregularity is formed according to a mask pattern. [0054] The example in the case of making TiO<sub>2</sub> into the inorganic network structure is shown in the 3rd example. The start solution for optical recording film was adjusted by the following approaches.

<溶液 4>

Ti (OPr) 4	20 g
1-PA	20 c c

<溶液 5>

1-PA	40 c c
H <sub>2</sub> O	2.0 c c
HCl (濃度 1 N)	0.5 c c

Stirring hydrolysis and the solution 5 which is the catalyst of a polycondensation in a solution 6, after stirring a solution 4 and a solution 5 separately, it was dropped gradually and, in addition, the uniform solution was obtained.

<A solution 6> ----- HPPA 4.75gEBPA(s) 0.25gBTTB(s)  
0.50gKCD(s) 0.01g methylene chloride / methanol (= 95/5 % of the weight) 1.00g -----

----- Under the lamp for red dark rooms, by the weight ratio shown in the above-mentioned solution 6 Next, the photopolymerization initiator BTTB Coloring matter KCD was dissolved in the methylene chloride and the methanol mixed solution, the solution 6 which carried out mixed stirring at the photopolymerization monomers HPPA and EBPA was introduced into 10.0g (mixture of solutions 4 and 5) of solutions of the above-mentioned organometallic compound, stirring mixing was carried out, and the uniform start solution was obtained.

[0055] Coating was performed by the same approach as an example 1, the optical recording film was obtained, and the diffraction grating was recorded using the interference fringe which has 1400 spatial frequency/mm.

[0056] Diffraction efficiency was measured using the 632.8nm beam oscillated from helium-Ne laser. Diffraction efficiency was computed as a ratio of primary diffracted-light reinforcement to incident light reinforcement. The result is shown in Table 1. Although it was only 0.022 diffraction efficiency when complete exposure was performed using the fluorescent lamp, it went up gradually as it heat-treated, and about 0.5 diffraction efficiency was acquired by 400 - 500 heat treatments.

[0057] When the cross section of this TiO<sub>2</sub> film was observed with the electron microscope, it was checked that hole distribution is mainly formed according to the strength of an interference fringe, and surface irregularity is also formed slightly. That thus, are after heating and the diffraction efficiency of a diffraction grating improves rather than heating before As opposed to the difference of the refractive index of the organic polymer rich field and inorganic network structure rich field by incident light intensity distribution originating in the difference (about 0.05) of the refractive index 1.55 [ about ] of a polymer (copolymer of HPPA and EBPA), and the refractive index 1.6 of titanium oxide gel before heating In the diffraction grating after 400-degree-C heating, it is based on a very large thing compared with the difference of the thing before refractive-index about 1.00 difference of the refractive-index about 2.35 and air of titanium oxide (about 1.35) heating.

[0058]

[Table 1]

---

加熱処理温度	回折効率
加熱前 (前面露光後)	0. 0 2 2
1 0 0度	0. 0 2 5
2 0 0度	0. 0 4 7
3 0 0度	0. 1 1 8
4 0 0度	0. 5 0 5
5 0 0度	0. 4 9 2

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is an example of optical system used as an example of this invention when recording a transmission grating.

[Description of Notations]

- 1 .. a laser oscillation machine,
- 2 .. a shutter,
- 3 .. a beam expander,
- 4 .. a collimator lens,
- 5 .. a beam splitter,
- 7 .. sensitization material,

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

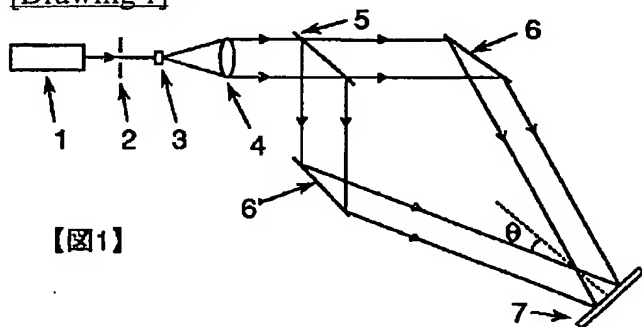
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DRAWINGS

---

[Drawing 1]



---

[Translation done.]



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-148880

(43)公開日 平成6年(1994)5月27日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 3 F	7/027			
	7/028			
G 0 3 H	1/02	8106-2K		

審査請求 未請求 請求項の数 4(全 9 頁)

(21)出願番号	特願平4-299040	(71)出願人	000004008 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号
(22)出願日	平成4年(1992)11月10日	(72)発明者	山本 博章 大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本 板硝子株式会社内
		(72)発明者	前田 浩一 大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本 板硝子株式会社内
		(72)発明者	滝川 章雄 大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本 板硝子株式会社内
		(74)代理人	弁理士 大野 精市

(54)【発明の名称】 光記録膜及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 優れた耐環境性、耐久性を有する光記録膜およびその製造方法を提供するものである。

【構成】 (1) 光重合性モノマーまたはオリゴマー、(2) 光重合開始剤、(3) 加水分解および重縮合が可能である有機金属化合物、(4) 前記有機金属化合物のための溶媒、(5) 水、および(6) 前記有機金属化合物の加水分解を促進させるための触媒、を含む光記録用出発溶液から作製した光記録用膜に、強度分布を有する光束に露光した後、有機成分を除去して、前記金属酸化物の見かけ密度分布および/または表面凹凸を有する光記録膜を製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(1) 内部に多数の微小空隙を有する無機物質の膜状のネットワークと、

(2) 前記空隙の中に存在する気体からなり、前記膜中の空隙率を膜中の場所によって変化させている光記録膜。

【請求項2】(1) 内部に多数の微小空隙を有する無機物質の膜状のネットワークと、

(2) 前記空隙の中に存在する気体からなり、前記膜の空隙率を膜表面の場所によって変化させている膜状体を高い温度に加熱することにより、前記空隙率が相対的に大きい膜状体部分が相対的に小さい膜状体部分よりも大きく膜厚み方向に収縮して、膜状体表面に制御された凹凸が形成されている膜。

【請求項3】A. (1) 光重合性モノマーまたはオリゴマー、

(2) 光重合開始剤、

(3) 加水分解および重縮合が可能である有機金属化合物

(4) 前記有機金属化合物のための溶媒、

(5) 水、および

(6) 前記有機金属化合物の加水分解を促進させるための触媒、

を含む出発溶液を、

基材上に塗布し、前記有機金属化合物を加水分解、重縮合させてゲル化した膜を形成した後、乾燥により揮発成分を気化させて光記録用膜を作製し、

B. 前記光記録用膜に活性放射線を照射し、ついで

C. 上記光記録用膜中に含まれる有機成分を除去することからなる、前記金属の酸化物のみかけ密度分布および／または表面凹凸を有する光記録膜の製造方法。

【請求項4】 前記活性放射線の照射が、可干渉性を有する輻射線によって得られる干渉縞を露光させることである請求項3記載の膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光記録膜その他の膜、特に高耐久性を有するホログラム、およびそれを好適に製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】可干渉性を有する光波が形成する干渉縞を記録し、再生するホログラフィー技術は、近年、ディスプレイホログラムだけでなく、グレーティング、光分波、集光器及びレーザービームスキャニング素子など各種光学素子としての応用が研究、開発、実用化がなされている。

【0003】ホログラム記録材料としては、銀塩乳剤、重クロム酸ゼラチン、フォトレジスト、サーモプラスチック、種々のフォトポリマーなどが開発されている。銀塩は露光感度が非常に高い市販ホログラム記録材料であ

り、ゼラチン膜を支持体としハロゲン化銀を分散させた材料が使われている。重クロム酸ゼラチンは回折効率が非常に高く、ノイズが低い優れた体積位相型ホログラム記録材料である。この成分はゼラチンに重クロム酸イオンを添加し、感光化した材料である。フォトレジストはエンボス型のホログラムを大量に複製する際の際盤となるもので、複製する材料にはプラスチックが用いられている。サーモプラスチックは繰り返し記録再生ができる記録材料で、熱可塑性樹脂に表面凹凸として記録する。いずれのホログラム記録材料においても有機化合物を主とする物質が用いられている。

【0004】また一般に化学的に安定な金属酸化物ガラス上に表面凹凸を形成させ回折格子等を加工する技術として、電子ビームリソグラフィ、イオンエッチングや、ダイヤモンドターニングマシンなどの超精密密着加工法がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、金属酸化物ガラスに表面加工する方法は、耐久性に優れた材料を使用する長所があるが、大量生産、大面積には不向きである。その点ではホログラフィー露光、フォトリソグラフィなどの活性放射線に露出する技術を使用すれば大面積化、大量生産も可能である。しかしながらいずれのホログラム記録材料においても有機化合物を主とする物質が用いられており、そのため一般的に耐久性は良くないものばかりである。例えば250度以上の温度になると、記録されたホログラム材料そのものが酸化、分解され、記録された干渉縞は破壊され、光学性能も低下する。耐熱温度はせいぜい300度以下である。また耐候性の点でも紫外線、水分等の影響により黄変するなどの欠点を有している。また屈折率の温度変化と体膨張係数の温度変化が、金属酸化物ガラスに比べ、1桁大きいので温度変化による波面収差も生じやすい。

【0006】従って最近、ホログラフィーの分野においては、透過型及び反射型に関わらず高い光学特性はさることながら、その応用用途拡大の観点から湿式処理不要などのホログラム記録および、ホログラム記録膜の高い耐熱性、耐環境性が望まれており、それを実現するためには従来とは抜本的に異なる新しいホログラム記録用材料の開発が行われている。

【0007】それらの中で、特願平4-172534におけるホログラム記録材料は、比較的耐熱性が高く、300度でも耐え得る性能を有しているが、耐候性の面で紫外線により黄変してしまうのは避けられない。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は上述の従来技術の課題を克服し、高回折効率、高解像力及び高透過率などの優れた光学特性ならびに高感度などを示し、同時に優れた耐環境性、耐久性を有する光記録膜その他の膜、およびその光記録膜を簡単な工程において製造する方法

3

を提供するものである。

【0009】すなわち本発明は、(1) 内部に多数の微小空隙を有する無機物質の膜状のネットワークと、

(2) 前記空隙の中に存在する気体からなり、前記膜中の空隙率を膜中の場所によって変化させている光記録膜である。

【0010】また本発明は、A. (1) 光重合性モノマーまたはオリゴマー、(2) 光重合開始剤、(3) 加水分解および重縮合が可能である有機金属化合物(4) 前記有機金属化合物のための溶媒、(5) 水、および

(6) 前記有機金属化合物の加水分解を促進させるための触媒、を含む出発溶液を、基材上に塗布し、前記有機金属化合物を加水分解、重縮合させてゲル化した膜を形成した後、乾燥により揮発成分を気化させて固体状の光記録用膜を作製し、B. 前記光記録用膜に、活性放射線を照射し、ついでC. 上記光記録用膜中に含まれる有機成分を除去することからなる、前記金属の酸化物のみかけ密度分布および/または表面凹凸を有する光記録膜の製造方法である。

【0011】本発明における光記録膜その他の膜の製造に用いられる出発溶液中の光重合性モノマーとしては、分子内にアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基等の重合可能な基を少なくとも1個含有するモノマーが好適に使用することができる。その例として、テトロヒドロフルフリルアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、フェニルカルビトールアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、 $\omega$ -ヒドロキシヘキサノイルオキシエチルアクリレート、アクリロイルオキシエチルサクシネート、アクリロイルオキシエチルサクシネート、アクリロイルオキシエチルフタレート、フェニルアクリレート、ナフチルアクリレート、トリプロモフェニルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、トリプロモフェノキシエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、p-プロモベンジルアクリレート、2, 2-ビス(4-メタクリロキシエトキシ-3, 5-ジプロモフェニル)プロパン、イソボルニルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート等の単官能性アクリレート並びにこれらの単官能性アクリレートに対応するメタクリレート類；1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、EO変成テトラプロモビスフェノールAジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、等の多官能アクリレート並びにこれらの多官能性アクリレートに対応するメタクリレート類；スチレン、p-クロロスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルアセテート、アクリロニトリル、N-ビ

4

ニルピロリドン、ビニルナフタレン、N-ビニルカルバゾール等のビニル化合物；およびジエチレングリコールビスアリルカーボネート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリリデンペンタエリスリトール、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート等のアリル化合物など(混合物を含む)が挙げられる。

【0012】本発明で使用する出発溶液中の光重合性オリゴマーの例としては、上記光重合性モノマーのオリゴマーの他に、ウレタンアクリレートオリゴマー、エポキシアクリレートオリゴマー、エステルアクリレートオリゴマー、ポリオールポリアクリレート、変性ポリオールポリアクリレート、イソシアヌル酸骨格のポリアクリレートなどの多官能性オリゴアクリレートやこれらのアクリレートに対応するメタクリレート類など(混合物を含む)が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0013】ポリウレタンアクリレートオリゴマーとしてはポリイソシアネートと2-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとポリオールの付加反応によって生成するものが例示される。ここで、ポリイソシアネートとしてはトルエンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどが挙げられる。また、ポリオールとしてはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールやポリカーボネートポリオール、ポリシロキサンポリオール等が挙げられる。

【0014】本発明で使用する、光記録膜その他の膜の製造に用いられる出発溶液中の加水分解および重縮合が可能である有機金属化合物としては、有機ケイ素化合物、有機チタン化合物、有機ジルコニウム化合物、および有機アルミニウム化合物のうち少なくとも1種を含むものが好ましく、特にアルコキシ基を有する金属アルコキシドが好ましい。具体的にはシリコン、チタン、ジルコニウム、アルミニウムなどのメトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシドなどが単体または混合体で用いられる。その例としてテトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラブトキシシランなどの有機ケイ素化合物；チタンイソプロポキシド、チタンブトキシドなどの有機チタン化合物；ジルコニウムメトキシド、ジルコニウムブトキシドなどの有機ジルコニウム化合物；アルミニウムエトキシド、アルミニウムブトキシドなどの有機アルミニウム化合物などが挙げられる。またジメチルシロキサン、アミノシラン及びシラノール末端のポリジメチルシロキサンなどの側鎖に有機部を有する化合物、あるいはビニルシラン、アクリルシラン、エポキシシランなどのように他の有機モノマーと重合可能な官能基を有する化合物で有機的に修飾しても構わない。

【0015】なお、上記金属アルコキシド以外にも金属アセチルアセトネート、酢酸塩、シュウ酸塩などのカルボン酸塩及び硝酸塩、塩化物、オキシ塩化物などの金属無機化合物を使用しても構わない。

【0016】上記有機金属化合物は溶液中で加水分解し重縮合が進むにつれてゾルから無機網目構造が形成されゲルとなる。このゲルを高温加熱処理すると金属酸化物固体を作成することが出来る。

【0017】また本発明で用いられる前記有機金属化合物を加水分解および重縮合させるために、溶媒、水、および前記加水分解を促進させるための触媒が必要である。この金属有機化合物を溶解すべき溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類が最も好ましい。また上記触媒としては、塩酸、酢酸、硫酸、硝酸などの酸およびアンモニアなどの塩基が使用される。

【0018】前述の光重合性モノマーまたはオリゴマーと前述の有機金属化合物の組合わせに関して、特願平4-172534においてはそれぞれの重合体の屈折率の差があること、好ましくはその差が大きい方が高回折効率を示すが、本発明においては、両者の屈折率とは無関係に組合せを選択することができる。なぜなら、後で述べるように、光重合性モノマーまたはオリゴマーが重合してできた有機ポリマーは後の行程により除去され、光記録膜中には無機質の網目構造のみを残し、空隙には空気のような気体を存在させるからである。

\*

光重合性モノマーまたはオリゴマーの合計  
光重合開始剤  
前記有機金属化合物  
前記有機金属化合物のための溶媒  
水  
触媒

を含有していることが好ましい。上記光重合性モノマーまたはオリゴマーの合計が10重量%未満、または80重量%を越えると高い回折効率を得られ難くなる。同様に上記有機金属化合物が5重量%未満または90重量%を超えると高い回折効率を得られない。この組成物は必要に応じてそれぞれ光増感剤を0.01~10重量%、可塑剤を0.01~10重量%を含有させることができる。

【0021】使用する光重合性モノマーまたはオリゴマーが低粘性を有する液体である場合には溶媒は必要ではないが、これが固体であるかまたは高粘性を有する場合には、それを溶解するための溶媒を使用する。この溶媒としては例えばトルエン、ジオキサン、クロロホルム、ジクロロメタン、メチレンクロライド、テトラヒドロフラン等を使用することができる。ただし光重合性モノマーまたはオリゴマーが先に述べた有機金属化合物のための溶媒に溶解する場合、例えばイソプロピルアルコールはテトラエトキシシラン（加水分解および重縮合が可能

\*【0019】前述の光重合性モノマーまたはオリゴマーを活性放射線によって重合させるために、これに光重合開始剤を添加しておく必要がある。本発明の光重合開始剤としては以下に示す化合物が挙げられる。例えば、2, 3-ボルナンジオン（カンファーキノン）、2, 2, 5, 5, -テトラメチルテトラヒドロ-3, 4-フラン酸（イミダゾールトリオン）などの環状シス- $\alpha$ -ジカルボニル化合物、3, 3', 4, 4'-テトラ-（ $t$ -ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン、ジアセチル、ベンジル、ミヒラズケトン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどのケトン類、ベンゾイルパーオキサイド、ジ- $t$ -ブチルパーオキサイドなどの過酸化物、アリルジアゾニウム塩などのアゾ化合物、 $N$ -フェニルグリシンなどの芳香族カルボン酸、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントンなどのキサントン類、ジアリルヨードニウム塩、トリアリルスルホニウム塩、トリフェニルアルキルほう酸塩、鉄アレニ錯体、ビスイミダゾール類、ポリハロゲン化合物、フェニルイソキサゾロン、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタールなど（混合物を含む）が挙げられる。更には助剤として、アミン類、チオール類、 $p$ -トルエンスルホン酸なども挙げられる。

【0020】この光記録膜用出発溶液は主成分で表わして、

10~80重量%、  
0.05~30重量%、  
5~90重量%、  
5~90重量%、  
0.01~30重量%、および  
0.05~30重量%

である有機金属化合物)の溶媒であると共に、2-ヒドロキシ-3-フェノキシヘキシルアクリレート(固体の光重合性モノマー)の溶媒でもあるので、前記有機金属化合物のための溶媒であるイソプロピルアルコールは光重合性モノマーまたはオリゴマーのための溶媒を兼用することができる。

【0022】また、加水分解および重縮合反応可能な有機金属化合物、例えばシリコン系化合物としてジメチルシロキサン、アミノシラン、及びシラノール末端のポリジメチルシロキサン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グルシジロキシプロピルトリエトキシシランにより無機網目構造を有機修飾して有機無機複合体としても構わない。すなわち上記化合物のうち例えばジメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサンを、上記加水分解および重縮合が可能である有機金属化合物、例えばテトラエトキシシランと組み合わせて、シロキサン無機網目構造中に有機基を導入しフレキシビリティを付与させることもでき、それにより加熱前の膜の

取扱が容易になる。

【0023】この光記録膜用出発溶液に可塑剤を添加することができる。可塑剤は光記録用組成物中の光重合型モノマー（またはオリゴマー）に可塑性を付与するためのものであり、可塑剤の例として、トリエチレングリコールジカプリレート、トリエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジプロピオネート、グリセリルトリブチレート、テトラエチレングリコールジヘプタノエート、ジエチルアジペート、ジエチルセバケート、トリブチルフォスフェートなどを挙げることができる。

【0024】更に、この光記録膜用出発溶液に色素のような増感剤を添加することができる。これは活性放射線により効率よく重合反応を起こさせるためである。使用される色素などとしては以下に示す化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。例えば、可視光線を使用する場合にはメチレンブルー、アクリジンオレンジ、チオフラビン、ケトクマリン、エリスロシンC、エオシンY、メロシアニン、フタロシアニン、ポルフィリンなど（混合物を含む）の可視光域に吸光を持つ化合物である。

【0025】また、本発明の出発溶液に対し、上記成分に加えてレベリング剤その他の添加剤を追加すること、均一な塗膜を作るために非常に有用である。

【0026】次に本発明の出発溶液を用いて光を記録する方法を説明する。光記録材料を調製するには、水、溶媒、触媒となる酸または塩基を含む有機金属化合物溶液中に光重合性オリゴマー、モノマー、光重合開始剤、色素を溶解するのであるが、必要であれば、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、トルエン、ジオキサン、クロロホルム、ジクロロメタン、メチレンクロライド、テトラヒドロフランその他の溶媒（これらの混合物を含む）が用いられる。これらの溶媒の使用量は通常、光記録用組成物の主成分100重量部（溶剤を除く）に対して、10～1000重量部である。

【0027】その後、上記のような組成比で光記録用出発溶液を調製した後、この液状物をガラス板、シリコン基板などの平滑な基材表面上に種々の塗布方法を用いてコーティングを行う。コーティング方法としてはスピコート、ディップコート、バーコート、フローコート（カーテンコート）などや、ドクターブレード、アプリケーションャーを用いた方法など種々の方法が適用できる。

【0028】その後、この塗布膜を室温または加温状態、必要であれば更に減圧状態の下で、一定時間、一定温度の下に保持して、出発溶液中に含まれた溶媒または光重合性オリゴマーまたはモノマーを溶解するときに使用した溶媒、水、触媒などの揮発成分を塗膜の中から蒸発、除去させて、有機金属化合物が加水分解、重縮合反応により形成された無機網目構造中に光重合性オリゴマー、モノマー、光重合開始剤、光増感剤などが均一に取

り込まれた固体状の光記録用フィルムが平滑な基材表面上に被覆された状態で得られる。実際には、これらの揮発成分は完全に除去されずに、数重量%程度まで残留しても、実質的に固体状の膜状体が得られれば問題ない。光記録用膜の乾燥後の厚みは通常0.01～100μmである。その後、得られた光記録用膜の表面上に、次工程で照射または露出する活性放射線に対し透明な樹脂フィルムまたはガラス板を適当な方法を用いてカバーする。これは本組成物がラジカル重合で重合が進行するため酸素による重合阻害作用を防止するためと、塵埃、異物などの付着を防止するためである。

【0029】次に上記のカバーされた光記録膜を、活性放射線に露出する行程を行う。活性放射線とは紫外線、可視光、赤外線などの放射線、電子ビーム、イオンビームなど、照射により光重合性オリゴマー、モノマーに重合反応を生じさせることができる放射線を指す。この行程として、例えば可干渉性を有する放射線によって得られる干渉縞に露光させる方法がある。一般的には可干渉性の光源としてレーザー光源を使用する公知の方法が用いられる。干渉露光の方法としては既知のホログラフィック露光光学系を使用して実施することができる。通常、この方法は二光束干渉露光法と呼ばれている。レーザー発振器から発振するレーザー光を、ビームスプリッター、ビームエキスパンダー、コリメーターレンズ等を用いて、2つの平行光あるいは拡散光に分けられる。そしてその一方の光束を参照光として光記録材料に入射させる。他方の光束は例えば物体像を記録する場合はその物体に照射され、その物体からの反射光を物体光として光記録材料に入射させる。このとき参照光と物体光が干渉縞を形成し、その干渉縞が光記録用膜に記録されて光記録膜（ホログラム）が得られるのである。

【0030】また、活性放射線に露出する方法として、上記干渉露光法の他に、パターンニングマスクを用いる方法でもよい。放射線を通過させない物質で所定のパターンを作成したマスクを前記光記録用膜の上に載置し、例えば高圧水銀ランプの放射線をパターンニングマスクを通して露光する方法が挙げられる。さらには一定口径の活性放射線ビームを走査させる方法でもよい。

【0031】活性放射線に露出する時間はその活性放射線の強度、記録面積その他によって異なるが、通常0.1秒～30分であり、全露光量が0.1～1000mJ/cm<sup>2</sup>になるように露出される。

【0032】光記録膜を活性放射線に露出する行程の次に、該光記録材料中に残存する未重合の光重合性オリゴマー、モノマーの重合を完結し、そして未反応の光重合開始剤及び色素などの光増感剤を失活する工程を経る事が好ましい。

【0033】この工程は、活性放射線に露出した後の光記録膜の全面に対し重合反応を生じさせ得る均一な活性放射線照射を行なうことができる。この均一照射によつ

9

て光記録膜中の未重合オリゴマー、モノマーの重合が完結し、形成されていた組成分布が固定される。この工程は全露出量が通常約10～10000mJ/cm<sup>2</sup>になるように行なわれる。ただしこの工程を行わなくても次に述べる有機成分を除去する工程により同等の効果が得られる。

【0034】次の行程として、上述の工程により得られた光記録膜より有機成分を除去することを行う。前記有機成分とは前述した光重合性モノマーまたはオリゴマーが重合した有機ポリマーだけでなく、未重合のモノマー、オリゴマー、さらに光重合開始剤、色素、溶媒などの残存物も含まれる。その方法としては、例えば少なくとも200度以上の温度に加熱する方法が挙げられる。加熱処理によって光記録膜中の有機成分が、酸化、分解され、光記録膜から除去され、その除去された跡は空隙として残り、そこに空気のような気体が存在する。この加熱温度は使用した光重合性モノマー、オリゴマーあるいは溶媒などの除去される有機化合物にも依存する。また光記録膜の緻密性を高め、機械的強度を上げるためにも高温まで加熱することが好ましい。したがって加熱温度範囲は200℃から1200℃程度、また加熱時間は少なくとも1分以上が好ましい。

【0035】光記録膜より有機成分を除去する他の方法として、約184nmの紫外線を照射し発生させたオゾンにより有機成分を酸化分解させる方法、または溶媒を用いて有機成分を溶出する方法等が挙げられる。またこれらの行程を併用してもよい。

【0036】この工程で、光記録された膜中に残存する水、触媒、有機成分が除去されて空隙となり、無機成分（金属酸化物）が残る。その際に光記録によって変調された無機網目構造と有機高分子の組成分布が、無機網目構造の変調として記録されたことになる。この工程で得られた膜は有機成分を含有しないため、耐熱性、耐候性、耐環境性が非常に優れている。

【0037】また上記膜の空隙率（逆に表現すれば無機物質（金属酸化物）のみかけ密度）、例えば、膜の単位微小体積あたり（10のマイナス21乗立方mあたり）の空隙率は上記光記録の変調により膜表面の場所によって変化するが、上記工程で無機網目構造を構成する無機物質たとえばシリカが変形し得るような高い温度例えば約300℃以上に加熱する場合には、無機物質の表面張力によって無機物質の密度が相対的に小さい膜状体部分が相対的に大きい膜状体部分よりも大きく収縮して、膜状体表面に制御された凹凸が形成される。

【0038】次に本発明の原理について述べる。

【0039】溶媒、水、および触媒である酸または塩基を一定量含む有機金属化合物溶液中に、光重合開始剤、および必要に応じて光増感剤、可塑剤などの添加剤を含有した光重合性モノマーまたはオリゴマーを加え、攪拌、混合する。均一に混合された溶液は基板の上に種々

10

の方法でコーティングされ膜状体を得られる。この段階では粘性液体からなる膜状体であるが、コーティングの後に時間が経過するにつれ、有機金属化合物の加水分解、重縮合が進行し無機網目構造が形成され、ゾルからゲル状態に変化する。更に、強制乾燥または自然乾燥を進めることによって、無機網目構造中に含まれていた溶媒、水等の揮発成分が蒸発していき、結果として固体状の光記録用膜状体を得られる。

【0040】活性放射線に露出する前の光記録膜中では、光重合性モノマーまたはオリゴマーは膜全体に形成された無機網目構造中に均一に保持されているが、レーザなどの二光束干渉露光によって形成された干渉縞への露光、またはマスクパターン露光などの活性放射線に露出行程中に、光記録膜内部での光強度分布により選択的に重合が開始される。すなわち光強度が強い部分で重合が始まりそれにつれモノマーが消費されるので、隣接した光強度が弱い部分から光強度が強い部分にモノマーが供給され更に重合が促進される。この際に、もともと光強度が強い部分に存在していた無機網目構造の一部分は、光強度が弱い部分から供給されたモノマーにより体積が大きくなった重合体により押し出されて、光強度が弱い隣接部分に移動することになり、最終的には光強度が強い部分である、光重合性モノマー（またはオリゴマー）が重合した有機ポリマーリッチ領域と、それとは逆に光強度が弱い部分である、相対的に無機網目構造リッチ領域とに区分され、その両領域の間に大きな組成差が生じるものと考えられる。この時に光重合性モノマー（またはオリゴマー）が重合した有機ポリマーの屈折率N<sub>p</sub>と無機網目構造の屈折率N<sub>m</sub>（前記有機金属化合物が、加水分解および重縮合してできた無機物質が有する屈折率）との差を利用した光記録膜が本出願人が出願した特願平4-172534である。

【0041】本発明の光記録膜においては、前述の活性放射線への露出によって有機ポリマー成分と無機網目構造の組成分布を形成させた記録膜から、内部に含まれる有機ポリマー、または反応が未完結のオリゴマー、モノマーのような有機成分を除去させる。従って、特願平4-172534で示したポリマーの屈折率N<sub>p</sub>と無機網目構造の屈折率N<sub>m</sub>との差を利用するのではなく、無機網目構造の屈折率N<sub>m</sub>と前記有機成分が出ていった空間に存在する空気その他の気体の屈折率との差を利用するものである。光重合性モノマーまたはオリゴマーと有機金属化合物の組合せを選定する際、屈折率の制限はなく、そのためより多くの組合せが可能となる。

【0042】本発明の有機成分を除去する工程によって光記録膜は多孔質状となり、全体は厚み方向に約2分の1～20分の1の厚みに収縮する。なおこの膜は平面方向にも収縮しようとするが、基材に拘束されているため実際には平面方向の収縮は殆ど生じない。この時、2つのタイプの変化が起こり得る。第1のタイプは、有機ポ



## 11

リマーリッチ領域において有機成分が除去されることにより、その領域の空隙率が高くなる。それに対し無機網目構造リッチ領域は有機ポリマーリッチであった領域より空隙率は低い。そして空隙率の低い部分は空隙率の高い部分よりも高い見かけの屈折率を有する。すなわちこの場合には光強度分布が空隙率の分布となって記録されたことになる。言い替えれば、強い強度の光があたった膜部分の無機物質のみかけ密度が低くなり、逆に弱い強度の光があたった膜部分の無機物質のみかけ密度が高くなる。加水分解および重縮合が可能である有機金属化合物として、有機ケイ素化合物を用いるよりも有機チタン化合物を用いた方が、空隙率の低い部分と空隙率の高い部分との見かけの屈折率差は大きくなる。それは無機網目構造を構成する酸化チタンの方が酸化珪素（屈折率＝1.46）よりもそれ自体高い屈折率（2.35）を有するからである。第2のタイプは、第1のタイプの変化に続いて、多孔質膜がより緻密化される場合、空隙率の高い有機ポリマーリッチであった領域は、無機網目構造リッチ領域よりも相対的に収縮率が大きくなるので記録膜には表面凹凸が形成される場合である。この時、光強度の高い領域は凹部を形成し、光強度の低い領域は凸部を形成する。この凹凸の高さは、記録膜の組成、膜の厚み、照射する光強度分布、加熱温度などによって異なり、凹凸が殆ど生じない場合もあるが、通常は0.001μm～10μmの凹凸高さを生じる。

【0043】表面凹凸か、空孔分布かは無機成分に用いる化合物、有機成分と無機成分の濃度、加熱処理温度等の条件による。極端に加熱処理温度が高い場合には、空隙率の高い有機ポリマーリッチ領域も、無機網目構造リッチ領域とともに空隙率がゼロになり表面凹凸のみが形成される。また表面凹凸と空孔分布の両方を形成させることも可能である。表面凹凸と空孔分布の両方を形成させる場合、光記録膜としてはそれらは相加的に働く。

【0044】以上は膜の厚み方向には空孔（空隙）分布＊

## &lt;溶液1&gt;

TEOS（加水分解および重縮合が可能である有機金属化合物として）	27g
PDMS（同上）	3g
THF（溶媒）	5cc
i-PA（溶媒）	9cc

## &lt;溶液2&gt;

i-PA（溶媒）	12cc
H <sub>2</sub> O（TEOS、PDMSの加水分解用）	2cc
HCl（濃度1N）（加水分解を促進させるための触媒）	5cc

溶液1、溶液2を別途調製、攪拌した後、加水分解、重縮合反応の触媒である溶液2を溶液1に攪拌しつつ滴下

## 12

＊が生じないとして説明したが、実際には空孔分布は膜の厚み方向および平面方向にも生じることが多い。特に可干渉性を有する放射線によって得られる干渉縞に露光させる場合にはそれが顕著である。

## 【0045】

【発明の効果】本発明によって、化学的に安定な無機成分から構成される、優れた耐光性、耐熱性、耐環境性などの耐久性有し、かつ高回折効率、高解像力及び高透過率などの優れた光学特性を示す光記録膜を得ることができ。また本発明によって、微細な凹凸加工を施した薄膜を得ることが可能となる。

## 【0046】

【実施例】以下、この発明の実施例を挙げて説明するが本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## &lt;以下に示す化合物の説明&gt;

TEOS	: テトラエトキシシラン
PDMS	: 末端シラノール基ポリジメチルシロキサン
THF	: テトラヒドロフラン
i-PA	: イソプロピルアルコール
HCl	: 1N塩酸
Ti(OPr) <sub>4</sub>	: テトライソプロポキシチタン
HPPA	: 2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート
EBPA	: エトキシレートビスフェノールAジアクリレート
BTTB	: 3, 3', 4, 4'-テトラ- (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン (日本油脂製、純度50%)
KCD	: 3, 3'-カルボニルビス (7-ジエチルアミノクマリン) (日本感光色素研究所製)

## 実施例1

まず最初に光記録膜用出発溶液を以下の条件で調製した。



して加え均一な溶液を得た。その後、この溶液を80℃で40分間還流して有機金属化合物の溶液を得た。

【0047】次に赤色暗室用ランプ下において、以下の重量比で、光重合開始剤BTTB、色素KCDを塩化メチレン、メタノール混合溶液に溶解し、光重合モノマー\*

<溶液3>

HPPA (光重合モノマー)	4.75g
EBPA (光重合モノマー)	0.25g
BTTB (光重合開始剤)	0.50g
KCD (色素)	0.01g
塩化メチレン/メタノール (=95/5重量%) (溶媒)	1.00g

この溶液を赤色暗室用ランプ下で、300×150×2mmのガラス基板上にアプリケーターを用いてコーティングし、30℃、約24時間静置し、ゲル化、乾燥させて、厚みが約9.5μmのクラックのない感光層を得た。その後、厚み100μmのポリエチレンテレフタレートのカバーフィルムを上記感光層の上に付着させ、それを切断して、60×60mmの大きさのガラス基板-感光層-ポリエチレンテレフタレートフィルムの積層体からなる感光材(光記録用膜)を得た。

【0049】次に図1に示すような光学系においてアルゴンイオンレーザー1から発振した波長514.5nmの光を、シャッター2を通してビームエキスパンダー3、コリメータレンズ4により平行光とし、ビームスプリッター5により二光束の平行光に分け、ミラー6、6'を用いて上記の感光材(ガラス基板-光記録層-ポリエチレンテレフタレートフィルムの積層体)3枚に対して、角度θで入射させ干渉露光を行なった。なお角度θの値は、それぞれ5°、14°、42°とし、30~50mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で作製した。

【0050】干渉露光の後、感光材を30Wの蛍光灯を用いて3cmの距離から約15分間全面露光を行い、未重合モノマーの重合を完結させ固定化した。

【0051】以上のようにして感光材に約170、480、1400本/mmの空間周波数を有する干渉縞を用いて回折格子を作製した。

【0052】次にこの回折格子よりポリエチレンテレフタレートフィルムを剥した後、電気炉中で、50℃/時間の昇温速度で500℃まで加熱した。4時間そのままの温度で保った後、約10時間かけて電気炉内を室温まで除冷し、回折格子を取り出した。このようにして空間周波数170、480、1400本/mmを有する回折格子が記録された膜厚1.2μmのSiO<sub>2</sub>膜とガラス基板の積層体が得られた。このSiO<sub>2</sub>膜の断面を1千倍~5万倍の電子顕微鏡によって観察すると、干渉縞の強弱に応じて表面凹凸および、わずかながらシリカ粒子の密度分布が形成されていることが確認された。すなわち、表面の山脈状凸部の高さは約1μm、幅は約1μm、凹

\*HPPA、EBPAに混合攪拌した溶液3を、上記有機金属化合物の溶液(溶液1、2の混合物)5.0gに導入し、攪拌混合して均一な光記録用出発溶液を得た。

【0048】

凸のピッチ(凸部の中心間の距離)は上記空間周波数に応じてそれぞれ約6μm、約2μm、および約0.7μmであった。そして膜内部では、シリカ粒子(直径約0.01~0.1μm)が表面が凸の部分の内部では緊密に存在し、他方表面が凹の部分は粗く(空隙が多く)存在していることが確かめられた。回折格子としての機能は主として膜表面の凹凸によるのである。

【0053】実施例2

実施例1で用いた感光材の上に、USAFテストターゲット(メスグリオ社製、空間周波数1~228本/mm)をマスキング板として載置し、2kWの紫外線ランプに、光源からの距離を30cmとして5秒間露光した。ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥した後、電気炉中で、昇温速度50℃/時間で500℃まで加熱した。4時間そのままの温度で保った後、約10時間かけて電気炉内を室温まで除冷し、感光材を取り出した。このSiO<sub>2</sub>膜の表面を電子顕微鏡によって観察すると、マスクパターンに応じて表面凹凸が形成されていることが確認された。

【0054】実施例3

次にTiO<sub>2</sub>を無機網目構造とする場合の実施例を示す。以下の方法で光記録膜出発溶液を調整した。

<溶液4>

Ti(OPr) <sub>4</sub>	20g
1-PA	20cc

<溶液5>

1-PA	40cc
H <sub>2</sub> O	2.0cc
HCl (濃度1N)	0.5cc

溶液4、溶液5を別途攪拌した後、加水分解、重縮合の触媒である溶液5を溶液6に攪拌しつつ、徐々に滴下して加え均一な溶液を得た。

15  
<溶液6>

HPPA	4.75 g
EBPA	0.25 g
BTB	0.50 g
KCD	0.01 g
塩化メチレン/メタノール (=95/5重量%)	1.00 g

次に赤色暗室用ランプ下において、上記溶液6に示す重量比で、光重合開始剤BTB、色素KCDを塩化メチレン、メタノール混合溶液に溶解し、光重合モノマーHPPA、EBPAに混合攪拌した溶液6を、上記有機金属化合物の溶液（溶液4、5の混合物）10.0gに導入し、攪拌混合して均一な出発溶液を得た。

【0055】実施例1と同様な方法でコーティングを行い、光記録膜を得て、1400本/mmの空間周波数を有する干渉縞を用いて回折格子を記録した。

【0056】He-Neレーザより発振する632.8nmのビームを用いて回折効率を測定した。回折効率は入射光強度に対する1次回折光強度の比として算出した。その結果を表1に示す。蛍光灯を用いて全面露光を行なった時点では、わずかに0.022の回折効率であったが、加熱処理を行なうにしたがって次第に上昇し、400～500度の熱処理により約0.5の回折効率を得られた。

【0057】このTiO<sub>2</sub>膜の断面を電子顕微鏡によって観察すると、干渉縞の強弱に応じて主として空孔分布が形成され、わずかに表面凹凸も形成されていることが確認された。このように加熱前よりも加熱後で回折格子の回折効率が向上するのは、加熱前では、入射光強度分布による有機ポリマーリッチ領域と無機網目構造リッチ領域との屈折率の差がポリマー（HPPAとEBPAのコポリマー）の屈折率約1.55と酸化チタンの屈折率1.6の差（約0.05）に起因するのに対して、400℃加熱後の回折格子では、酸化チタンの屈折率約

2.35と空気の屈折率約1.00との差（約1.35）が加熱前のものの差に比べて非常に大きいことによるものである。

【0058】

【表1】

加熱処理温度	回折効率
加熱前（前面露光後）	0.022
100度	0.025
200度	0.047
300度	0.118
400度	0.505
500度	0.492

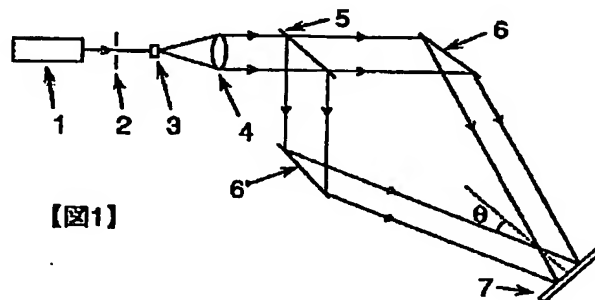
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例として、透過型回折格子を記録する場合に用いられる光学系の一例である。

【符号の説明】

- 1.. レーザ発振器、
- 2.. シャッター、
- 3.. ビームエキスパンダー、
- 4.. コリメーターレンズ、
- 5.. ビームスプリッター、
- 7.. 感光材、

【図1】



【図1】

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成10年(1998)12月8日

【公開番号】特開平6-148880

【公開日】平成6年(1994)5月27日

【年通号数】公開特許公報6-1489

【出願番号】特願平4-299040

【国際特許分類第6版】

G03F 7/027

7/028

G03H 1/02

【F I】

G03F 7/027

7/028

G03H 1/02

【手続補正書】

【提出日】平成10年6月15日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 内部に多数の微小空隙を有する無機物質の膜状のネットワークと、(2) 前記空隙の中に存在する気体、からなり、前記膜中の空隙率を膜中の場所によって変化させてあり、光強度分布が前記空隙率の変化として記録され、空隙率が大きい場所が空隙率が小さい場所の屈折率よりも小さな屈折率を有する光記録膜。

【請求項2】 前記空隙率は、前記光強度分布の光強度が大きな場所におけるよりも前記光強度分布の光強度が小さな場所において、小さい請求項1記載の光記録膜。

【請求項3】 (1) 内部に多数の微小空隙を有する無機物質の膜状のネットワークと、(2) 前記空隙の中に存在する気体、からなり、前記膜の空隙率を膜表面の場所によって変化させている膜状体を高い温度に加熱することにより、前記空隙率が相対的に大きい膜状体部分が相対的に小さい膜状体部分よりも大きく膜厚み方向に収縮して、膜状体表面に制御された凹凸が形成されている光記録膜。

【請求項4】 前記無機物質は二酸化ケイ素、チタン酸化物、ジルコニウム酸化物およびアルミニウム酸化物からなる群より選ばれた少なくとも1種の酸化物を含むものである請求項1～3のいずれか1項に記載の光記録膜。

【請求項5】 A. (1) 光重合性モノマーまたはオリゴマー、(2) 光重合開始剤、(3) 加水分解および重縮

合が可能である有機金属化合物(4) 前記有機金属化合物のための溶媒、(5) 水、および(6) 前記有機金属化合物の加水分解を促進させるための触媒、を含み、ここにおいて、前記有機金属化合物は、加水分解および重縮合したときに、前記光重合性モノマーまたはオリゴマーが重合したときのポリマーが有する屈折率とは異なる屈折率を有する、出発溶液を、基材上に塗布し、前記有機金属化合物を加水分解、重縮合させてゲル化した膜を形成した後、乾燥により揮発成分を気化させて光記録用膜を作製し、

B. 前記光記録用膜に活性放射線を照射し、ついで

C. 上記光記録用膜中に含まれる有機成分を除去する、ことからなる、前記金属の酸化物のみかけ密度分布および/または表面凹凸を有する光記録膜の製造方法。

【請求項6】 前記有機金属化合物は、加水分解および重縮合したときに、前記光重合性モノマーまたはオリゴマーが重合したときのポリマーが有する屈折率とは少なくとも0.01異なる屈折率を有する請求項5に記載の光記録膜の製造方法。

【請求項7】 前記活性放射線の照射が、可干渉性を有する放射線によって得られる干渉縞を露光させることである請求項5または6記載の光記録膜の製造方法。

【請求項8】 前記有機成分の除去は前記光記録用膜を200℃以上の温度に加熱することによりおこなう請求項5～7のいずれか1項に記載の光記録膜の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】前述の光重合性モノマーまたはオリゴマーと前述の有機金属化合物の組合わせに関して、特願平4

－ 1 7 2 5 3 4 においてはそれぞれの重合体の屈折率の差があること、好ましくはその差が大きい方が高回折効率を示すが、本発明においては、両者の屈折率とは無関係に組合せを選択することができる。なぜなら、後で述べるように、光重合性モノマーまたはオリゴマーが重合してできた有機ポリマーは後の工程により除去され、光記録膜中には無機質の網目構造のみを残し、空隙には空気のような気体を存在させるからである。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】光記録膜を活性放射線に露出する工程の次に、該光記録材料中に残存する未重合の光重合性オリゴマー、モノマーの重合を完結し、そして未反応の光重合開始剤及び色素などの光増感剤を失活する工程を経る事が好ましい。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】次の工程として、上述の工程により得られた光記録膜より有機成分を除去することを行う。前記有機成分とは前述した光重合性モノマーまたはオリゴマーが重合した有機ポリマーだけでなく、未重合のモノマー、オリゴマー、さらに光重合開始剤、色素、溶媒などの残存物も含まれる。その方法としては、例えば少なくとも200度以上の温度に加熱する方法が挙げられる。加熱処理によって光記録膜中の有機成分が、酸化、分解され、光記録膜から除去され、その除去された跡は空隙として残り、そこに空気のような気体が存在する。この加熱温度は使用した光重合性モノマー、オリゴマーあるいは溶媒などの除去される有機化合物にも依存する。また光記録膜の緻密性を高め、機械的強度を上げるためにも高温まで加熱することが好ましい。したがって加熱温度範囲は200℃から1200℃程度、また加熱時間は少なくとも1分以上が好ましい。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正内容】

【0035】光記録膜より有機成分を除去する他の方法として、約184nmの紫外線を照射し発生させたオゾンにより有機成分を酸化分解させる方法、または溶媒を用いて有機成分を溶出する方法等が挙げられる。またこれらの工程を併用してもよい。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正内容】

【0036】この工程で、光記録された膜中に残存する水、触媒、有機成分が除去されて空隙となり、無機成分（金属酸化物）が残る。その際に光記録によって変調された無機網目構造と有機高分子の組成分布が、無機網目構造の変調として記録されたことになる。この工程で得られた膜は有機成分を含有しないため、耐熱性、耐候性、耐環境性が非常に優れている。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正内容】

【0037】また上記膜の空隙率（逆に表現すれば無機物質（金属酸化物）のみかけ密度）、例えば、膜の単位微小体積あたり（10のマイナス2乗立方mあたり）の空隙率は上記光記録の変調により膜表面の場所によって変化するが、上記工程で無機網目構造を構成する無機物質たとえばシリカが変形し得るような高い温度例えば約300℃以上に加熱する場合には、無機物質の表面張力によって無機物質の密度が相対的に小さい膜状体部分が相対的に大きい膜状体部分よりも大きく収縮して、膜状体表面に制御された凹凸が形成される。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正内容】

【0040】活性放射線に露出する前の光記録膜中では、光重合性モノマーまたはオリゴマーは膜全体に形成された無機網目構造中に均一に保持されているが、レーザなどの二光束干渉露光によって形成された干渉縞への露光、またはマスクパターン露光などによる活性放射線の露出工程中に、光記録膜内部での光強度分布により選択的に重合が開始される。すなわち光強度が強い部分で重合が始まりそれにつれモノマーが消費されるので、隣接した光強度が弱い部分から光強度が強い部分にモノマーが供給され更に重合が促進される。この際に、もともと光強度が強い部分に存在していた無機網目構造の一部は、光強度が弱い部分から供給されたモノマーにより体積が大きくなった重合体により押し出されて、光強度が弱い隣接部分に移動することになり、最終的には光強度が強い部分である、光重合性モノマー（またはオリゴマー）が重合した有機ポリマーリッチ領域と、それとは逆に光強度が弱い部分である、相対的に無機網目構造リッチ領域とに区分され、その両領域の間に大きな組成差が生じるものと考えられる。この時に光重合性モノマー

(またはオリゴマー)が重合した有機ポリマーの屈折率  $N_p$  と無機網目構造の屈折率  $N_m$  (前記有機金属化合物が、加水分解および重縮合してできた無機物質が有する屈折率)との差を利用した光記録膜が本出願人が出願した特願平4-172534である。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正内容】

【0046】

【実施例】以下、この発明の実施例を挙げて説明するが本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

<以下に示す化合物の説明>

TEOS : テトラエトキシシラン

PDMS : 末端シラノール基ポリジメチルシロキサン

THF : テトラヒドロフラン

i-PA : イソプロピルアルコール

HCl : 12N塩酸

Ti(OPr)<sub>4</sub> : テトライソプロポキシチタン

HPPA : 2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート

EBPA : エトキシレートビスフェノールAジアクリレート

BTTB : 3, 3', 4, 4'-テトラ- (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン (日本油脂製、純度50%)

KCD : 3, 3'-カルボニルビス (7-ジエチルアミノクマリン) (日本感光色素研究所製)

実施例1

まず最初に光記録膜用出発溶液を以下の条件で調製した。

<溶液1>

TEOS (加水分解および重縮合が可能である有機金属化合物として)	27 g
PDMS (同上)	3 g
THF (溶媒)	5 cc
i-PA (溶媒)	9 cc

<溶液2>

i-PA (溶媒)	12 cc
H <sub>2</sub> O (TEOS、PDMSの加水分解用)	2 cc
HCl (濃度12N) (加水分解を促進させるための触媒)	5 cc

溶液1、溶液2を別途調製、攪拌した後、加水分解、重縮合反応の触媒である溶液2を溶液1に攪拌しつつ滴下して加え均一な溶液を得た。その後、この溶液を80℃で40分間還流して有機金属化合物の溶液を得た。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正内容】

【0054】実施例3

次にTiO<sub>2</sub>を無機網目構造とする場合の実施例を示す。

以下の方法で光記録膜用出発溶液を調整した。

<溶液4>

<溶液6>

HPPA	4.75 g
EBPA	0.25 g
BTTB	0.50 g
KCD	0.01 g

Ti(OPr) <sub>4</sub>	20 g
i-PA	20 cc

<溶液5>

i-PA	40 cc
H <sub>2</sub> O	2.0 cc
HCl (濃度12N)	0.5 cc

溶液4、溶液5を別途攪拌した後、加水分解、重縮合の触媒である溶液5を溶液6に攪拌しつつ、徐々に滴下して加え均一な溶液を得た。

塩化メチレン／メタノール (=95/5重量%)

1.00 g

次に赤色暗室用ランプ下において、上記溶液6に示す重量比で、光重合開始剤BTTB、色素KCDを塩化メチレン、メタノール混合溶液に溶解し、光重合モノマーH

PPA, EBPAに混合攪拌した溶液6を、上記有機金属化合物の溶液（溶液4、5の混合物）10.0gに導入し、攪拌混合して均一な出発溶液を得た。

